

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-257203
(43)Date of publication of application : 14.11.1986

(51)Int.Cl. B01D 13/00
A61M 1/16
B01D 13/04

(21)Application number : 60-098018 (71)Applicant : TERUMO CORP
(22)Date of filing : 10.05.1985 (72)Inventor : KASAI MASAOKI
KOYAMA NORIYUKI

(54) HYDROPHILIC POROUS MEMBRANE AND ITS PREPARATION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain porous membrane having elevated water permeability while maintaining high strength, chemical resistance and heat resistance by using a mixture of a hydrophilic water-insoluble polymer with a hydrophobic polymer having common solvent with the hydrophilic polymer.

CONSTITUTION: A mixture of a hydrophobic polymer with a hydrophilic water-insoluble polymer is used as a material for prep. the porous membrane. The proportion of the hydrophilic polymer to be mixed with the hydrophobic polymer is 10W50wt% basing on the amt. of the hydrophobic polymer. It is necessary that the hydrophilic polymer and the hydrophobic polymer have a common solvent. Both polymers are dissolved in the common solvent. Preferred concn. is 15W25wt%. Further, the solvent consists preferably of a quick drying solvent and slow drying solvent in 50:50W95:5 weight ratio. The solution is casted and casted film is allowed to contact with a nonsolvent for the hydrophobic polymer to cause coagulation. Thus, hydrophilic porous membrane is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-257203

⑫ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)11月14日
B 01 D 13/00		B-8014-4D	
A 61 M 1/16		7720-4C	
B 01 D 13/04		H-8314-4D	
		G-8314-4D	⑭ 審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 親水性多孔質膜およびその製造方法

⑯ 特 願 昭60-98018

⑰ 出 願 昭60(1985)5月10日

⑱ 発 明 者	笠 井 正 秋	富士市石坂6丁目6番14号 コーポ広見304
⑲ 発 明 者	小 山 則 行	富士宮市大宮2517番地 テルモ株式会社富士見寮
⑳ 出 願 人	テルモ株式会社	東京都渋谷区幡ヶ谷2丁目44番1号
㉑ 代 理 人	弁理士 八田 幹雄	

明 細 書

1. 発明の名称

親水性多孔質膜およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 親水性でかつ水不溶性のポリマーとこの親水性でかつ水不溶性のポリマーと共通の溶媒を有する疎水性のポリマーとの混合成分系からなることを特徴とする親水性多孔質膜。

(2) 前記親水性でかつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、前記疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーである特許請求の範囲第1項に記載の親水性多孔質膜。

(3) 親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとが共通の溶媒に溶解されている混合ポリマーシートを作成し、前記ポリマーシートを基板上にキャストした後、該溶媒と親和性を有し、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤に上記のキャスト

された混合ポリマーシートを接触させ、ポリマーシート中より溶媒を除去させて該混合ポリマーシートをゲル化させ、その後凝固用溶剤を該ゲル化物より除去することを特徴とする親水性多孔質膜の製造方法。

(4) 親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとを共通の溶媒に溶解してなる混合ポリマーシートを作成し、前記ポリマーシートを基板上にキャストした後、溶媒の一部を蒸発させたのち、該溶媒と親和性を有し、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤中に上記のキャストされた混合ポリマーシートを浸漬し、ポリマーシート中より溶媒を抽出除去させて該混合ポリマーシートをゲル化させた後、該ゲル化物を凝固用溶剤中より取り出して残留する溶媒および凝固用溶剤を蒸発除去させる特許請求の範囲第3項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(5) 凝固用溶剤が、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーの双方に対する非溶媒

特開昭61-257203(2)

である特許請求の範囲第3項または第4項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(6) 親水性でかつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーである特許請求の範囲第3～5項のいずれかに記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(7) 溶媒がアセトンとジメチルホルムアミドの混合物あるいはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物にアルコール、グリセリンもしくは水を添加したものである特許請求の範囲第6項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(8) 凝固用溶剤が、水、フッ化アルキル、水-アルコール混合物またはフッ化アルキル-アルコール混合物である特許請求の範囲第6項または第7項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(9) 親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとが共通の溶媒に溶解されておりかつ該溶媒と親和性を有しさらに該溶媒よりも蒸気分

圧が小さく、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤を含んでなる混合ポリマードープを、基板上にキャストした後に、溶媒および凝固用溶剤を蒸発させて上記のキャストされた混合ポリマードープ中より蒸気分圧差によって凝固用溶剤より先に溶媒が蒸発除去することで該混合ポリマードープを凝固用溶剤の存在下にてゲル化させ、その後該ゲル化物に残留する溶媒および凝固用溶剤を完全に蒸発除去することでなることを特徴とする親水性多孔質膜の製造方法。

(10) 凝固用溶剤が、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーの双方に対する非溶媒である特許請求の範囲第9項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(11) 親水性でかつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーである特許請求の範囲第9項または第

10項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(12) 溶媒がアセトンとジメチルホルムアミドの混合物あるいはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物にアルコール、グリセリンもしくは水を添加したものである特許請求の範囲第11項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

(13) 凝固用溶剤が、水、フッ化アルキル、水-アルコール混合物またはフッ化アルキル-アルコール混合物である特許請求の範囲第11項または第12項に記載の親水性多孔質膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の背景

(技術分野)

本発明は、親水性多孔質膜およびその製造方法に関するものである。詳しく述べると本発明は、水不溶性でかつ親水性のポリマーと疎水性のポリマーとの混合成分系からなる親水性多孔質膜およびその製造方法に関するものである。

(従来技術)

従来、各種の濾過、透析等に用いられる高分子

多孔質膜としては、高い透水性を有するセルロース誘導体、特に酢酸セルロースの多孔質膜が一般的なものであった。しかしながら、このようなセルロース誘導体は、酸、アルカリおよび有機溶剤等に対する耐性の面で劣っており、また熱や圧力等により容易に変形する等の欠点を有しているため、その使用条件範囲は、大幅に限定されるものであった。

これらのセルロース誘導体の多孔質膜に代わるものとして非セルロース系の合成樹脂製の多孔質膜が開発されており、その種類も多岐にわたっているが、大別すると2つに分けられる。1つは、特開昭52-123, 385号、特開昭52-94, 361号、特開昭53-39, 381号などに見られるように親水性ポリマーを原料として多孔質膜とする方法である。しかしながら、一般に親水性ポリマーは、耐薬品性、強度等の物性が十分なものとはいえず、しかも乾燥保存に過ぎないので、保存には凍結乾燥あるいは乾燥処理をしなければならぬという欠点があった。もう一つは、

特開昭61-257203(3)

疎水性ポリマーを原料として形成した疎水性多孔質膜に対してアルカリ処理、放射線処理、プラズマ処理、グラフト処理、酸化処理等を行ない表面を活性化して親水性を付与する方法である。このような疎水性ポリマーの表面への親水基の付与により得られる親水性多孔質膜は、一般に疎水性ポリマーの宿する優れた強度、耐溶剤性等の物性を享受し得る多孔質膜となるため、親水性を確実に付与することができれば、透水性と除去効率のバランスにおいて優れたかつ高強度を有する優れた多孔質膜を得ることが可能となるが、これらの処理は工程が複雑であり、また多孔質であるために確実に親水化できる方法はいまだ確立されていないのが現状である。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液処理により膜表面へ親水基を付与する方法（特公昭58-93, 734号等）は、アルカリによって膜強度が低下する恐れがあり、管理条件が難しいという問題点があった。また疎水性ポリマー表面に親水性モノマーをグラフト重合させる方法（特公昭56-

44, 098号等）は、疎水性ポリマーが多孔質物質であるため、孔内部にまで均一にグラフト重合が進行しにくく、不均一となる恐れが大きかった。さらに疎水性多孔質膜をアルコール浸透後水溶性ポリマー水溶液で処理し、乾燥設備に付着残留する水溶性ポリマーを熱あるいは放射線等で処理し不溶化する方法（特公昭54-17, 978号等）は、アルコール浸透からポリマー水溶液による置換までに長時間を要し、また不溶化処理の際の熱、放射線等の影響により膜強度の劣化、膜の細孔の孔径の変化等の起こる恐れが多かった。したがって、これらの疎水性ポリマーの多孔質膜は、さらにグリセリン等を表面に塗布するか、あるいはアルコール等に浸透させた後、水で置換するということをおこなったのち使用されている。

II. 発明の目的

従って、本発明は、新規な親水性多孔質膜およびその製造方法を提供することを目的とする。本発明はまた、透水性および機械的強度の優れた親水性多孔質膜およびその製造方法を提供すること

を目的とする。本発明はさらに、親水性付与のための後処理の必要のない親水性多孔質膜およびその製造方法を提供することを目的とする。

これらの諸目的は、親水性でかつ水不溶性のポリマーとこの親水性でかつ水不溶性のポリマーと共通の溶媒を有する疎水性のポリマーとの混合成分系からなることを特徴とする親水性多孔質膜により達成される。

本発明はまた、前記親水性でかつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、前記疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーである親水性多孔質膜を示すものである。

上記諸目的はまた、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとが共通の溶媒に溶解されている混合ポリマードーブを作成し、前記ポリマードーブを基板上にキャストした後、該溶媒と親和性を有し、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤を上

記のキャストされた混合ポリマードーブを溶解させ、ポリマードーブ中より溶媒を除去させて該混合ポリマードーブをゲル化させ、その凝固用溶剤を該ゲル化物より除去することでなる親水性多孔質膜の製造方法により達成される。

本発明はまた、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとを共通の溶媒に溶解してなる混合ポリマードーブを作成し、前記ポリマードーブを基板上にキャストし、溶媒の一部を蒸発させたのち、該溶媒と親和性を有し、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒である凝固用溶剤中に上記のキャストされた混合ポリマードーブを浸漬し、ポリマードーブ中より溶媒を抽出除去させて該混合ポリマードーブをゲル化させた後、該ゲル化物を凝固用溶剤中より取り出して残留する溶媒および凝固用溶剤を蒸発除去させる親水性多孔質膜の製造方法である。本発明はさらに、凝固用溶剤が、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーの双方に対する非溶媒である親水性多孔質膜の製造方法を示

特開昭61-257203(4)

すものである。本発明はまた、親水性でかつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーである親水性多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はさらに、溶媒がアセトンとジメチルホルムアミドの混合物あるいはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物にアルコール、グリセリンもしくは水を添加したものである親水性多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はさらに、凝固用溶剤が、水、フッ化アルキル、水-アルコール混合物またはフッ化アルキル-アルコール混合物である親水性多孔質膜の製造方法を示すものである。

上記目的はまた、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとが共通の溶媒に溶解されておりかつ該溶媒と親和性を有しさらに該溶媒よりも蒸気分圧が小さく、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤を含んでなる混合ポリマードープを、基板上にキ

ャスティングした後、溶媒および凝固用溶剤を蒸発させて上記のキャストされた混合ポリマードープ中より蒸気分圧差によって凝固用溶剤より先に溶媒が蒸発除去することで該混合ポリマードープを凝固用溶剤の存在下にてゲル化させ、その後該ゲル化物に残留する溶媒および凝固用溶剤を完全に蒸発除去することでなることを特徴とする親水性多孔質膜の製造方法により達成される。

本発明はまた、凝固用溶剤が、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーの双方に対する非溶媒である親水性多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はまた、親水性でかつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーである親水性多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はさらに、溶媒がアセトンとジメチルホルムアミドの混合物あるいはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物にアルコール、グリセリンもしくは水を

ャスティングした後、溶媒および凝固用溶剤を蒸発させて上記のキャストされた混合ポリマードープ中より蒸気分圧差によって凝固用溶剤より先に溶媒が蒸発除去することで該混合ポリマードープを凝固用溶剤の存在下にてゲル化させ、その後該ゲル化物に残留する溶媒および凝固用溶剤を完全に蒸発除去することでなることを特徴とする親水性多孔質膜の製造方法により達成される。

製膜時に十分な強度を与え得るものであればよいが、望ましくは耐熱性、耐薬剤性等のその他の諸性能において優れた材質であることが好ましい。このような疎水性ポリマーとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系ポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂系ポリマーなどがあるが、好ましくはフッ素樹脂系ポリマー、特にポリフッ化ビニリデンである。ポリフッ化ビニリデンとしては、フッ化ビニリデンホモポリマーの他に、フッ化ビニリデンを主体とした四フッ化エチレン、アクリル酸メチル、プロピレンなどの他のモノマーとのコポリマーも含まれる。

一方、本発明に用いられる親水性でかつ水不溶性のポリマーは、上記疎水性のポリマーと共通の溶媒を有するものである。従って、親水性でかつ水不溶性のポリマーは、用いられる疎水性ポリマーの種類により種々考えられるが、例えば疎水性ポリマーがポリフッ化ビニリデンである場合、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体、ポリ-

III. 発明の具体的説明

添加したものである親水性多孔質膜の製造方法を示すものである。本発明はさらに、凝固用溶剤が、水、フッ化アルキル、水-アルコール混合物またはフッ化アルキル-アルコール混合物である親水性多孔質膜の製造方法を示すものである。

しかし、本発明の最大の特徴とするところは、多孔質膜の製造原料であるポリマー溶液中に疎水性ポリマーと共に親水性でありかつ水不溶性のポリマーを混入しておく点にある。このように単に疎水性ポリマーと親水性でありかつ水不溶性のポリマーとの混合成分系を用いて多孔質膜を製造することで、該多孔質膜の詳細な構造は明らかではないが、親水性ポリマーの優れた強度、耐薬品性等の諸性能を享受し、しかも十分に親水化された膜となり、除去効率と機械的強度とのバランスにおいて優れた多孔質膜となることが明らかとなった。

以下本発明をより具体的に説明する。

本発明において用いられる疎水性ポリマーは、

特開昭61-257203 (5)

ヒドロキシエチルメタクリレート、酢酸ビニル-ビニルピロリドン共重合体等のビニルピロリドンのランダムおよびブロック共重合体、ポリメチルメタクリレート-ポリエチレングリコールブロック共重合体等のポリエチレングリコールブロック共重合体、ポリエチレングリコールをソフトセグメントとするセグメント化ポリウレタン、親水性アミノ酸と疎水性アミノ酸とのブロックおよびランダムポリアミノ酸等がある。この中でビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体がポリフッ化ビニリデンと良好な親和性を示すために最も好ましい。このようなビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体は、常法に従い、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化によって得られ、ケン化度15~60モル%、好ましくは24~45モル%のものであり、また重合度は10~1000、好ましくは30~200程度のものである。

このような親水性でかつ水不溶性のポリマーは、疎水性のポリマーに対して重量比で10~50%、好ましくは20~30%含有される。すなわち、

ルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド等の速乾性溶媒が用いられ得るが、望ましくは、特開昭49-126、572号および特開昭52-154、862号に示されるように溶媒として蒸気分圧の異なる速乾性溶媒と速乾性溶媒との混合物を用いると得られる多孔質膜の機械的強度が高められる効果が期待できるのでより望ましい。溶媒が速乾性のものと速乾性のものとの混合物である場合、速乾性溶媒と速乾性溶媒の重量比が50:50~95:5、好ましくは70:30~80:20である混合溶媒が望ましい。また上記速乾性溶媒と速乾性溶媒のうち好ましい組合せとしては、速乾性溶媒としてのアセトン、メチルエチルケトンまたはテトラヒドロフランと速乾性溶媒としてのジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドまたはメチルスルホキシドとの組合せであり、最も好ましくはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物である。また、さらにこれらの溶媒中には、該溶媒と親和性を有

10%未満であると多孔質膜が十分に親水性を示さない例があり、一方50%を超えると多孔質膜の強度、耐薬品性等の物性が低下してしまう例があるためである。

本発明の親水性多孔質膜は、上記のごとき親水性ポリマーと親水性でかつ水不溶性のポリマーとを用いて通常の疎水性ポリマーの多孔質膜の製造方法に若干の変更を加えることにより製造される。

すなわち、まず上記の疎水性のポリマーと親水性でかつ水不溶性のポリマーとを共通の溶媒に溶解する。例えば疎水性のポリマーがポリフッ化ビニリデンで、親水性でかつ水不溶性のポリマーがビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体である場合、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル類等の速乾性溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチ

ルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチル尿素、ジメチルスルホキシド等の速乾性溶媒が用いられ得るが、望ましくは、特開昭49-126、572号および特開昭52-154、862号に示されるように溶媒として蒸気分圧の異なる速乾性溶媒と速乾性溶媒との混合物を用いると得られる多孔質膜の機械的強度が高められる効果が期待できるのでより望ましい。溶媒が速乾性のものと速乾性のものとの混合物である場合、速乾性溶媒と速乾性溶媒の重量比が50:50~95:5、好ましくは70:30~80:20である混合溶媒が望ましい。また上記速乾性溶媒と速乾性溶媒のうち好ましい組合せとしては、速乾性溶媒としてのアセトン、メチルエチルケトンまたはテトラヒドロフランと速乾性溶媒としてのジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドまたはメチルスルホキシドとの組合せであり、最も好ましくはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物である。また、さらにこれらの溶媒中には、該溶媒と親和性を有

し疎水性ポリマーに対しては溶解性を示さないが親水性でかつ水不溶性であるポリマーに対しては溶解性を示す別の溶媒がある程度、例えば0~30重量%程度含有されていてもよく、疎水性ポリマーが相分離を引き起こさない範囲で親水性でかつ水不溶性のポリマーをより良好に溶解し得る。

疎水性のポリマーと親水性でかつ水不溶性のポリマーは、このような共通の溶媒に溶解されて均一な混合ポリマードープ望ましくは1.5~2.5重量%のポリマー濃度の混合ポリマードープとされる。

次に、この混合ポリマードープをガラス板等の表面が平滑な基板の上にキャストする。

次に、基板の上にキャストされた混合ポリマードープより溶媒を除去し、溶解樹脂の相分離を引き起こす程度へと変化させて混合ポリマードープをゲル化させる。一般に、膜を多孔質膜とするためには、公知のごとく析出樹脂の成長を阻止するためゲル化時に溶媒に親和性を有する非溶媒を存在させておく必要がある。しかしながら、本

特開昭61-257203(6)

発明の製造方法においてゲル化時に存在させられる凝固用溶剤は、疎水性のポリマーに対しては溶解性を示さない、つまり非溶媒である必要はあるが、親水性でかつ水不溶性のポリマーに対しては、必ずしも非溶媒である必要はなくある程度溶解性を示すものであってもかまわない。すなわち、混合ポリマードープより疎水性のポリマーが先にゲル化して骨格となる多孔質構造を形成した後、さらに溶媒および非溶媒が除去され親水性でかつ水不溶性のポリマーがゲル化して上記多孔質構造上に付着しても、多孔質構造を維持しつつ親水性を示す膜となることが判明したためである。しかしながら、該凝固用溶剤が、親水性でかつ水不溶性のポリマーに対してあまり良好な溶解性を示すものであると、以下に述べるような乾式法においては多孔質構造となり得ない膜れ、また以下に述べるような湿式法においては、混合ポリマードープより系外へ親水性でかつ水不溶性のポリマーが拡散してしまい十分な親水性を得られなくなる膜れがあるために好ましくない。

該凝固用溶剤を混合ポリマードープのゲル化時に存在させるには、2通りの方法がある。すなわち、その一つは、上記のように混合ポリマードープを基板の上にキャストし、溶媒の一部を蒸発させたのち、該基板の上にキャストされた混合ポリマードープを溶媒と親和性を有する該凝固用溶剤に接触させ（例えば該凝固用溶剤中で浸漬し）、混合ポリマードープ中から溶媒を凝固用溶剤と置換し抽出除去してゲル化させる湿式法であり、他の一つは、上記混合ポリマードープ中にあらかじめ凝固用溶剤を添加しておき、上記のように該混合ポリマードープを基板の上にキャストした後、大気中において凝固用溶剤より先に溶媒を蒸発除去してゲル化させる乾式法である。なお乾式法において多孔質膜を得る場合、用いられる凝固用溶剤には、上記のごとき要件に加えて、さらに、用いられる溶媒の少なうとも一種よりも蒸気分圧の小さいことが要求される。すなわち、混合ポリマードープ中に添加された凝固用溶剤が溶媒よりも蒸気分圧の大きなものであると、キャ

このような凝固用溶剤としては、例えば、疎水性ポリマーがポリフッ化ビニリデンであり、また親水性でかつ水不溶性のポリマーがビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体である場合、水、トリクロロフルオロメタン（フレオン[®] 11）、ジクロロジフルオロメタン（フレオン[®] 12）、テトラフルオロメタン（フレオン[®] 14）、1,2-ジクロロ-1,1,2,2-テトラフルオロエタン（フレオン[®] 114）およびオクタフルオロシクロブタン（フレオン[®] C318）等のフッ化アルキル類、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、アチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコールおよびオクチルアルコール等の炭素数1~8のアルコール類およびこれらの混合物があるが、好ましくは水、フッ化アルキル、水を主体とする水-アルコール混合物およびフッ化アルキルを主体とするフッ化アルキル-アルコール混合物である。

スティングの後、蒸発の過程において、溶媒よりも先に除去されてしまい、ゲル化時に該混合ポリマードープ中に存在しなくなるので、得られる膜が多孔質構造とならなくなるためである。

このようにして混合ポリマードープをゲル化させ、多孔質構造を形成した後、該ゲル化物中に存在する凝固用溶剤および残留溶媒を完全に蒸発除去した後、基板より多孔質膜をはがして製品を得る。

以上のようにして得られる本発明の親水性多孔質膜は、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとの混合成分系からなるものであり、その詳細な構造は明らかではないが、疎水性ポリマーとして、例えばポリフッ化ビニリデン等の物性の優れたポリマーを用いれば、該親水性多孔質膜は、該疎水性ポリマーの有する優れた物性を享受し得、また複数の疎水性ポリマーを組合せることで物性を調整することも可能である。一方該親水性多孔質膜の親水性は、親水性でかつ水不溶性のポリマーにより与えられているために陥突

に付与され得るものである。

このような親水性多孔質膜は、通常膜厚30～300 μm 、好ましくは50～150 μm 、平均網孔径0.1～1.0 μm 、好ましくは0.2～0.6 μm のものに調製される。

また本発明の親水性多孔質膜は、親水性でありかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとの混合成分系からなるものであるから、水不溶性のものであるが、さらに水不溶性を随実なものとするために、製膜後、ジアルデヒド、フイソシアネートなどを用いて架橋することも可能である。

本発明の親水性多孔質膜は、その優れた透水性、遮透効率、機械的強度ゆえ、種々の分野において用いられるが、主な用途例としては、濾液、輸液用ファイナルフィルターおよび製薬フィルター、人工腎臓、血漿分離等の人工臓器用膜などがある。

次に、本発明の親水性多孔質膜の具体的な作用を輸液ファイナルフィルターの例を例にとり説明する。

第1図に示すように輸液バッグ2に連通する輸

液、500 μm の厚さでガラス板上にキャストし、面に1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(フレオン[®]113、ダイキン工業(株)製)中に浸漬した。3分後に取り出して室温乾燥させた後、ガラス板からはがして多孔質膜を得た。この膜は水に浸漬させると完全にぬれ十分に親水性を示した。この膜に対し直径0.46 μm のポリスチレンラテックスの懸濁液を透過させたところ95%以上の除去率を示した。また得られた親水性多孔質膜の透水率および空孔率を測定した。結果を第1表に示す。なお透水率は52collig(10psi)の差圧での水の透過量を測定し、濾過面積1 cm^2 、透過時間1分あたりの体積(cm^3)として表示した。

実施例2

ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体(SMR-80L、信越化学工業(株)製)4.5重量%と、ポリフッ化ビニリデン(Kynar 301F三菱油化(株)製)9.0重量%とポリメチルメタクリレート(PRARPET GC-1、昭和

特開昭61-257203(7)

液チューブ3の途中には、本発明の親水性多孔質膜1を組込んだファイナルフィルター4が設置して取付けられている。輸液は、輸液バッグ2より輸液チューブ3を通りファイナルフィルター4へと滴下される。ここで輸液中に混入した真菌、細菌、微粒子等は、ファイナルフィルター4の親水性多孔質膜1に捕捉され、正常化された輸液のみがファイナルフィルター4を通過し輸液チューブ3を通り注入針5から患者11の静脈中へ送り込まれる。従って輸液中に混入した真菌、細菌、微粒子等に起因する合併症は防止される。

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例1

ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体(SMR-80L、信越化学工業(株)製)5.4重量%と、ポリフッ化ビニリデン(Kynar 301F三菱油化(株)製)12.6重量%を61.5重量%のアセトンと20.5重量%のジメチルホルムアミド(DMF)に加熱溶解し、室温まで放冷

ガス化学(株)製)4.5重量%を36.9重量%のアセトンと36.9重量%のジメチルホルムアミドと8.2重量%のイソプロピルアルコールに加熱溶解する。室温まで放冷後、500 μm の厚さでガラス板上にキャストし、ガラス板ごと1,1,2-トリクロロ-1,2,2-トリフルオロエタン(フレオン[®]113、ダイキン工業(株)製)中に浸漬した。3分後に取り出して室温乾燥させ、ガラス板からはがして多孔質膜を得た。この膜は水に浸漬させると完全にぬれ十分に親水性を示した。またこの膜に対し直径0.46 μm のポリスチレンラテックスの懸濁液を透過させたところ95%以上の除去率を示した。さらに実施例1と同様に透水率および空孔率を測定した。結果を第1表に示す。

比較例1～2

0.45 μm フィルターとして市販されているニトロセルロース膜(比較例1)およびセルロース混合エステル膜(比較例2)について実施例1と同様に透水率および空孔率を測定した。結果を

第1表に示す。

	第1表	
	透水性 ($\text{ml}/\text{min} \cdot \text{cm}^2$, °C)	空孔率 (%)
実施例1	30.6	72.4
実施例2	36.9	74.8
比較例1	13.9	76.6
比較例2	19.6	76.4

IV. 発明の具体的効果

以上述べたように本発明は、親水性でかつ水不溶性のポリマーと、この親水性でかつ水不溶性のポリマーと共通の溶媒を有する疎水性のポリマーとの混合成分系からなることを特徴とする親水性多孔質膜であるから、疎水性ポリマーの有する強度、耐薬品性、耐熱性等の優れた物性を享受しつつ親水化され、透水性が高められた多孔質膜であり膜外透過膜、逆浸透膜として好適に使用されるものである。特に親水性でかつ水不溶性のポリマ

これは本発明の製造方法が親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとを共通の溶媒に溶解してなる混合ポリマードーブを作成し、前記ポリマードーブを基板の上にキャストし、溶媒の一部を蒸発させたのち、該溶媒と親和性を有し、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤中に上記のキャストされた混合ポリマードーブを浸漬し、ポリマードーブ中より溶媒を抽出除去させて該混合ポリマードーブをゲル化させた後、該ゲル化物を凝固用溶剤中より取り出して残留する溶媒および凝固用溶剤を蒸発除去させることとなされ得、本発明の親水性多孔質膜を容易に製造することができる。

さらに、凝固用溶剤が、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーの親方に対する非溶媒であり、親水性でかつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーであり、さらに溶媒がアセトンとジメ

特開昭61-257203 (B)

ーが、ビニルアルコール-酢酸ビニル共重合体であり、また疎水性ポリマーがポリフッ化ビニリデンである場合は、耐熱性、耐薬品性等の良好な性能も兼ね備えた高強度の親水性多孔質膜となり、従来の親水性多孔質膜では適用されなかった広い分野において使用が可能になる。

本発明はまた、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとが共通の溶媒に溶解されている混合ポリマードーブを作成し、前記ポリマードーブを基板の上にキャストした後、該溶媒と親和性を有し、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤に上記のキャストされた混合ポリマードーブを接触させ、ポリマードーブ中より溶媒を除去させて該混合ポリマードーブをゲル化させ、その後凝固用溶剤を該ゲル化物より除去することを特徴とする親水性多孔質膜の製造方法であるから、透水性と除去効率のバランスにおいて優れた高強度を有する優れた親水性多孔質膜を、何ら複雑な後処理を必要とせずに容易に製膜できるものであり、こ

チルホルムアミドの混合物あるいはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物にアルコール、グリセリンもしくは水を添加したものであり、また凝固用溶剤が水、フッ化アルキル、水-アルコール混合物、フッ化アルキル-アルコール混合物である場合には、親水性多孔質膜としてより優れた物性を有しかつ確実に親水化されたものをより簡単に製造しうるものとなる。

本発明はさらに、親水性でかつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーとが共通の溶媒に溶解されておりかつ該溶媒と親和性を有しさらに該溶媒よりも蒸気分圧が小さく、かつ少なくとも疎水性のポリマーに対しては非溶媒となる凝固用溶剤を含んでなる混合ポリマードーブを、基板の上にキャストした後、溶媒および凝固用溶剤を蒸発させて上記のキャストされた混合ポリマードーブ中より蒸気分圧差によって凝固用溶剤より先に溶媒が蒸発除去することで該混合ポリマードーブを凝固用溶剤の存在下にてゲル化させ、その後該ゲル化物に残留する溶媒および凝固用溶剤を

特開昭61-257203(9)

完全に蒸発除去することであることを特徴とする親水性多孔質膜の製造方法であるから、透水性と除去効率のバランスにおいて優れた高強度を有する優れた親水性多孔質膜を、何ら複雑な後処理を必要とせず容易に製膜できるものである。

さらに、凝固用溶剤が、親水性かつ水不溶性のポリマーと疎水性のポリマーの双方に対する非溶媒であり、親水性かつ水不溶性のポリマーが、ビニルアルコール-酢酸ビニルコポリマーであり、疎水性のポリマーがフッ化ビニリデンホモポリマーもしくはフッ化ビニリデンと他のモノマーとのコポリマーであり、さらに溶媒がアセトンとジメチルホルムアミドの混合物あるいはアセトンとジメチルホルムアミドの混合物にアルコール、グリセリンもしくは水を添加したものであり、また凝固用溶剤が水、フッ化アルキル、水-アルコール混合物、フッ化アルキル-アルコール混合物である場合には、親水性多孔質膜としてより優れた物性を有しかつ確実に親水化されたものをより簡単に製造しうるものとなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の親水性多孔質膜を用いた輪縁用ファイナルフィルターの使用態様を示す図である。

- 1…親水性多孔質膜、
- 4…ファイナルフィルター。

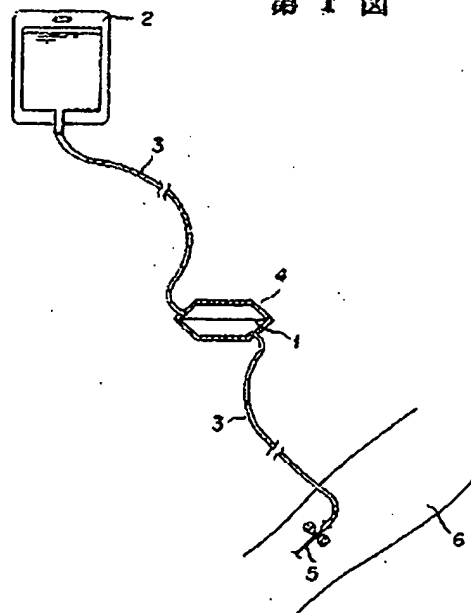
特許出願人

テルモ株式会社

代理人 弁理士 八田 幹 雄



第 1 図



THIS PAGE BLANK (USPTO)
זוהי עמוד ריק (USPTO)